

Tadeusz MEDERSKI¹ i Alicja GAWDZIK¹

RECYKLING ODPADÓW Z SZYB SAMOCHODOWYCH I SZKŁA BUDOWALNEGO Z FOLIĄ PVB

WASTE RECYCLING OF CAR WINDOW GLASSES AND CONSTRUCTION WINDOW GLASSES WITH PVB

Abstrakt: Dokonano analizy możliwości wykorzystania odpadów z szyb samochodowych klejonych oraz bezpiecznego szkła budowlanego z folią PVB. Aktualnie najczęściej stosowaną folią w szkłe klejonym jest folia poliwinylbutyralu (PVB). Niniejsza praca przedstawia analizę możliwości odzyskania surowców w postaci folii PVB i szkła z odpadów szyb klejonych. Analizowana metoda polega na rozpuszczeniu folii PVB oraz separacji folii od kawałków szkła. Przedstawiono również możliwości zastosowania rozpuszczonej folii PVB, a szkła jako wsadu surowcowego w hutach szkła.

Słowa kluczowe: PVB, poliwinylbutyral, odpady szkła klejonego, recykling

Wprowadzenie

Aktualnie jesteśmy świadkami bardzo znaczącego wykorzystania szkła laminowanego (potocznie nazywanego klejonym) w budownictwie i transporcie. Nowoczesne budownictwo wykorzystuje często w swojej strukturze wielkie powierzchnie szklane zarówno montowane w obrysie budynku (dachy i ściany zewnętrzne, witryny sklepowe), jak również wewnątrz budynków (ściany działowe, balustrady, podłogi, ściany kuloodporne, drzwi, meble). Przykłady wykorzystania szkła laminowanego w budownictwie oraz w przemyśle motoryzacyjnym przedstawiono na rysunku 1.

Szkło laminowane, które w nomenklaturze „szklarskiej” nazywane jest też szkłem VSG lub szkłem klejonym (co jest stosowane zamiennie w niniejszym opracowaniu), jest to szkło składające się z co najmniej dwóch tafli szkła płaskiego (typu float) różnej grubości oraz z co najmniej jednej plastyfikowanej folii poliwinylbutyralu (PVB) o grubości 0,38 mm lub grubszej. Przykładową szybę laminowaną przedstawiono na rysunku 2. W zależności od ilości zastosowanych folii PVB otrzymuje się szkła laminowane o różnej klasie bezpieczeństwa oraz klasie ochronnej. Stosowane są również inne rodzaje szkła bezpiecznego, składającego się z kilku warstw szkła oraz kilku warstw folii ułożonych naprzemiennie. Budowę standardowych rodzajów szkieł laminowanych budowlanych można scharakteryzować następująco:

- szkło bezpieczne klasy O2 - dwie tafle szkła płaskiego o grubości 3 mm i 1 warstwa folii PVB,
- szkło antywłamaniowe klasy P2 - dwie tafle szkła płaskiego o grubości 4 mm i 2 warstwy folii PVB,
- szkło antywłamaniowe klasy P4 - dwie tafle szkła płaskiego o grubości 4 mm i 3 warstwy folii PVB.

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, email: tadeusz@uni.opole.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

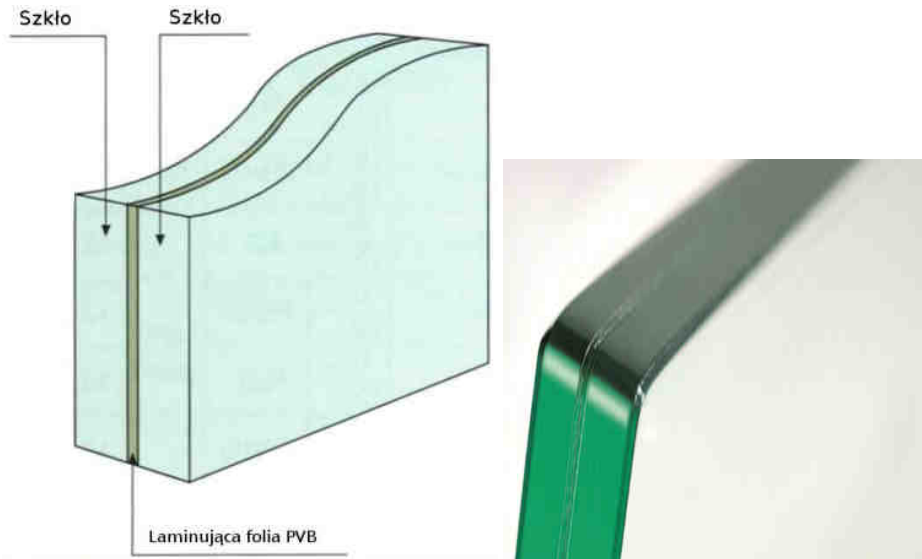


Rys. 1. Przykłady wykorzystania szkła laminowanego w budownictwie (balustrada, ściana zewnętrzna i drzwi, ściana wewnętrzna) i transporcie (szyba w ciągniku i szyba stosowana w wagonach)

Fig. 1. Examples of the use of laminated glass in the building industry (balustrade, glass walls, doors) and transport (glass used in tractors and cars)

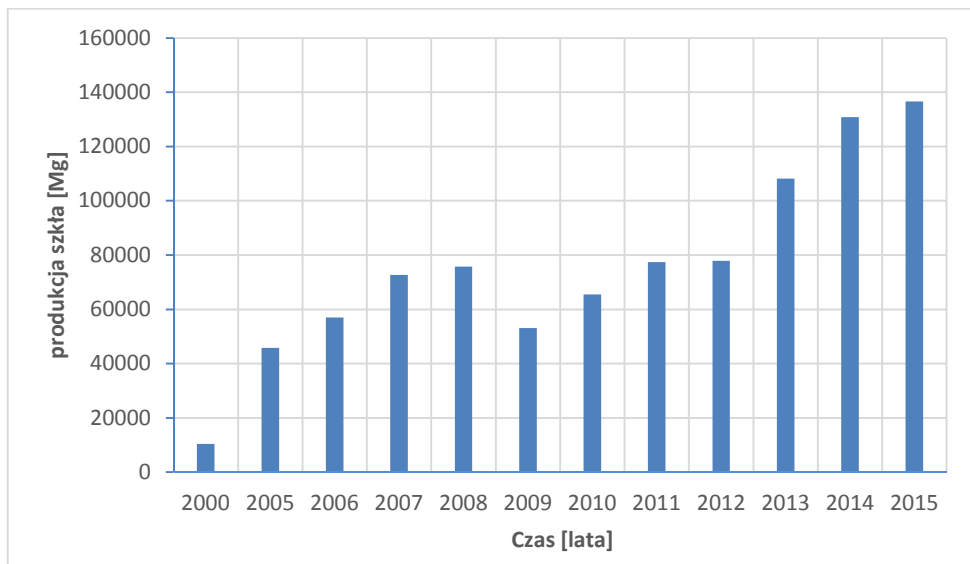
W Polsce szyby laminowane są powszechnie używane, a ich produkcja roczna w ostatnich latach sukcesywnie wzrasta. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego [2], masa produkowanego szkła bezpiecznego wielowarstwowego w Polsce w ciągu dziewięciu lat wzrosła prawie trzykrotnie, z wielkości 45 822 Mg w 2005 roku do 136 638 Mg w 2015 roku. Proporcjonalnie do produkcji musiała też wzrosnąć ilość

zastosowanej folii PVB w szkłe laminowanym. Zestawienie produkcji szkła laminowanego w latach 2000-2015 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Budowa szkła laminowanego [1]

Fig. 2. The construction of laminated glass [1]



Rys. 3. Produkcja szkła laminowanego w latach 2000-2015 w Polsce

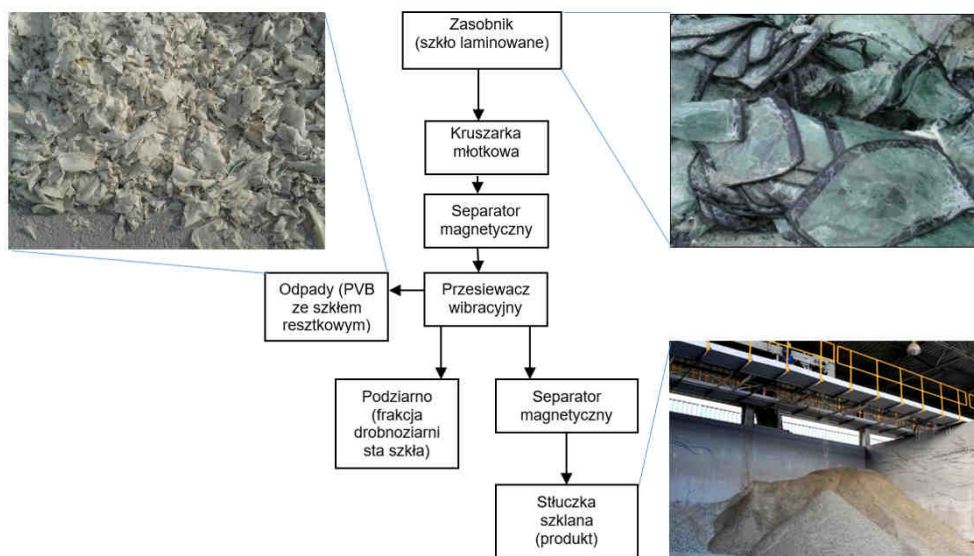
Fig. 3. Production of laminated glass in the years 2000-2015 in Poland

Na podstawie analizy rynku polskiego można stwierdzić, że w Polsce istnieją trzy główne firmy zaangażowane w recykling tego rodzaju odpadów szklanych, tj. DSS Recykling w Dąbrowie Górniczej, Tönsmeier Recykling Szkła w Rudzie Śląskiej i Krynicki Recykling w Olsztynie i oddziałem w Lublińcu. Oczywiście istnieją także inne firmy zajmujące się recyklingiem szkła w Polsce, ale są to głównie firmy prowadzące odzysk opakowań szklanych.

W Polsce i Europie procesy odzysku szkła z szyb klejonych opierają się na procesach:

- sezonowania szkła laminowanego (magazynowania na wolnym powietrzu w celu zmniejszenia sił adhezyjnych między folią i szkłem),
- kruszenia szkła laminowanego,
- separacji ferromagnetycznej i nieferromagnetycznej,
- przesiewania.

Zwykle na tym etapie kończy się proces odzysku. Szkło jest kierowane do huty, a odpady z linii technologicznej zagospodarowywane są jako odpad „balastowy”. Poniżej na rysunku 4 przedstawiono przykładowy schemat blokowy procesu odzysku szkła ze odpadów szyb laminowanych.

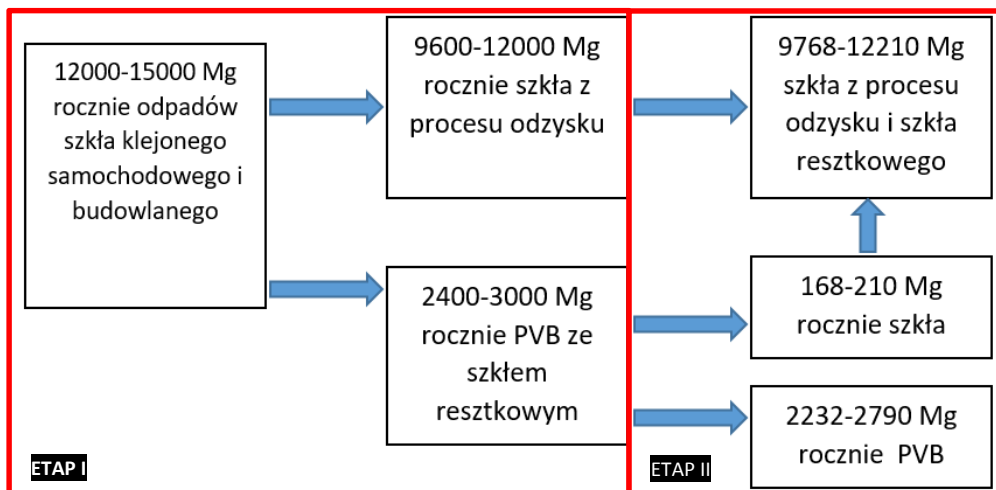


Rys. 4. Proces odzysku szkła laminowanego

Fig. 4. The process of recycling of laminated glass

Na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego szacuje się, że całkowita produkcja szkła laminowanego w 2015 roku wyniosła około 140 000 Mg. Nie jest to oczywiście równoważne z roczną ilością powstających odpadów szkła laminowanego w Polsce. Niemniej jednak ze względu na duży wolumen produkcyjny należy się spodziewać stałego wzrostu odpadów szkła laminowanego powstającego z budów, rozbudów, remontów oraz z wymiany szyb samochodowych.

Na podstawie danych pozyskanych od firm przetwarzających szkło laminowane rocznie na rynku polskim powstaje około 12000-15000 Mg z tendencją wzrostową wynikającą ze wzrostu produkcji. Średnia zawartość folii PVB (w tym przyklejonych do folii resztek szkła) w tego rodzaju odpadów wynosi około 20% masy. Daje to łącznie w przybliżeniu 2400-3000 Mg folii PVB ze szkłem reszkowym rocznie. Zawartość szkła reszkowego w odpadach folii (w odpadach folii PVB po recyklingu szkła laminowanego) wynosi około 7% wagowych, co daje 168-210 Mg szkła rocznie. Szacuje się, że ilość samej folii PVB wyniesie 2232-2790 Mg rocznie [3]. Przepływ odpadów przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Bilans masy w procesie odzysku odpadów szkła laminowanego w Polsce [Mg/rok]

Fig. 5. The mass balance in the process of recycling of laminated glass in Poland [Mg/year]

Masa taka daje potencjał do poszukiwania technologii odzysku nie tylko szkła w procesie odzysku szkła, ale również odzysku folii PVB w dalszych procesach odzysku. Nie jest to takie oczywiste, ponieważ dzisiaj proces odzysku kończy się na etapie I przedstawionym na rysunku 5, co powoduje, że około 2400-3000 Mg odpadów folii PVB i szkła reszkowego podlega zagospodarowaniu głównie przez składowanie. Odpady po procesie odzysku szkła z szyb klejonych przedstawiono na rysunku 6. W dalszej części niniejszej pracy zaprezentowano możliwości pozyskania folii PVB w dalszych procesach odzysku (etap II).

Obecnie na świecie istnieją instalacje do oddzielania folii PVB i szkła w II etapie procesu. Jedną ze stosowanych technologii jest wykorzystanie po kruszeniu wstępnym procesu rozcierania szkła z folią do frakcji pyłowej, a następnie uzyskany proszek szkła i folii poddawany jest procesowi flotacji. W procesie tym dochodzi do rozdziału lekkiej frakcji flotującej folii i cięższej frakcji opadającej - szkła. Po odwodnieniu i osuszeniu otrzymuje się proszek folii oraz drobną frakcję szkła, zwane podziarnem. W Polsce problemem jest jednak zagospodarowanie szkła o tak drobnej frakcji (pyłu szklanego), co

wynika ze specyfiki pracy hut szkła, które nie są skłonne przyjmować pyłu szklanego do wytopu. Wynika to głównie ze specyfiki opalania pieców szklarskich.



Rys. 6. Przykładowa folia odpadowa PVB ze szkłem resztkowym

Fig. 6. An example of PVB foil waste with glasses



Rys. 7. Przykładowa czysta folia odpadowa PVB

Fig. 7. An example of PVB foil waste

Problemem może być również proste zagospodarowanie powstałego proszku folii PVB. Czysta folia PVB w postaci ścinek poprodukcyjnych (rys. 7) jest chętnie zawracana do produkcji pierwotnej folii. Jednak ze względu na zastosowanie tej folii w szybach samochodowych i witrynach budowlanych producenci folii nie są chętni do wykorzystania proszku foliowego do pierwotnego produktu. Wynika to z niewielkiej

zawartości pyłu szklanego (drobin szklanych) w folii, co znacznie przeszkadza w produkcji wyrobu pierwotnego z odpadu folii PVB. Jak widać, folia przedstawiona na rysunku 6 dość znacznie różni się składem od tej wskazanej na rysunku 7, na której nie widać zanieczyszczeń dodatkowych. Na rysunku 6, poza większymi kawałkami szkła, wyraźnie można zaobserwować drobiny szkła „powbijane” w folię PVB. Szczególnie te drobiny są trudne do usunięcia z folii i powodują ograniczenia w możliwości bezpośredniego i prostego zagospodarowania tego odpadu.

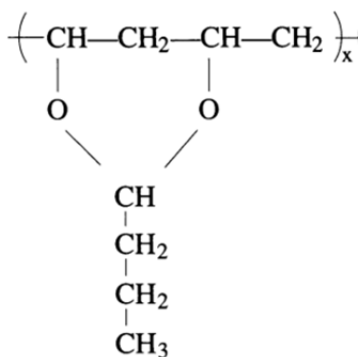
Folia poliwinylbutyralowa (numer CAS: 27360-07-2) jest produktem wytwarzanym na skalę przemysłową. Związek ten należy do poliwinylacetali otrzymywanych w katalizowanej jonami wodoru reakcji poli(alkoholu winylowego) z aldehydem masłowym (butanalem), co w rezultacie daje związek przedstawiony wzorem stechiometrycznym $C_8H_{14}O_2$ (rys. 8) [4].

Wydawałoby się, że folia nawet z niewielką zawartością szkła może być zastosowana jako paliwo alternatywne. Jak się okazuje, folia PVB pomimo stosunkowo wysokiej kaloryczności jest niechętnie stosowana jako paliwo alternatywne ze względu na stosunkowo dużą zawartość szkła oraz słabe właściwości palne. Istnieją opracowane technologie wytwarzania paliwa alternatywnego z folii PVB np. w procesie krakingu termicznego [5-8], jednak bezwzględny elementem pozwalającym na wykorzystanie takiej technologii jest usunięcie drobin i kawałków szkła z folii.

Jednym z problemów, o którym wcześniej wspomniano, jest zanieczyszczenie folii PVB szkłem reszkowym, a drugim problemem jest usieciowana struktura folii PVB, co znacznie zmniejsza możliwości przetwarzania chemicznego folii odpadowej.

Jak widać, szkło jest zasadniczą przeszkodą w dalszym zagospodarowaniu folii PVB i kluczowe staje się pozbycie się drobin i kawałków szkła z folii PVB. W dalszej części pracy zaproponowano rozwiązanie związane z separacją szkła od folii.

W celu przeprowadzenia odzysku folii PVB można wykorzystać jej właściwości rozpuszczające w alkoholach, ketonach i estrach oraz w mieszaninie alkoholi z węglowodorami aromatycznymi. Najbardziej typowymi rozpuszczalnikami jest stężony etanol i metanol, przy czym ze względu na bezpieczeństwo użytkowania zaproponowano jako rozpuszczalnik etanol o stężeniu objętościowym powyżej 90%.



Rys. 8. Struktura chemiczna folii poliwinylbutyralu (PVB)

Fig. 8. The chemical structure of polyvinyl butyral (PVB)

Zasadniczym elementem, który musi mieć miejsce, jest odseparowanie szkła od folii PVB. Badania w niniejszej pracy przeprowadzono na próbkach folii poliwinylbutyralu (PVB) otrzymanego z odzysku odpadów szkła samochodowego z firmy DSS Recykling w Dąbrowie Górniczej. Cała próbka do badań była uśredniona przez pobranie kilku mniejszych próbek z pryzmy odpadów poprodukcyjnych. Próbka wzięta do badań miała masę około 3 kg. W analizowanej próbce można było zaobserwować nieregularne kawałki folii o umownej średnicy od kilkunastu milimetrów do kilkunastu centymetrów i grubości około 0,6 mm. Analizowana próbka zawierała zarówno szkło naklejone w postaci kawałków, jak również drobiny szkła powbijane w folię PVB.

W celu przeprowadzenia analiz każdą próbkę wstępnie przygotowano przez pocięcie na paski o szerokości około 0,5 cm oraz długości 1-2 cm oraz odseparowano mechanicznie największe kawałki szkła od folii PVB. Tak wstępnie przygotowaną próbkę odważano, a następnie rozpuszczano w roztworze alkoholu etylowego o gęstościach 0,81 i 0,80 g/cm³ i stężeniu, odpowiednio, 96 i 95% objętości.

Przed rozpuszczeniem folii PVB w etanolu każdorazowo ważono przygotowaną próbkę folii ze szkłem oraz określano wagę rozpuszczalnika (etanolu). Na tej podstawie określono udział masowy poszczególnych składników mieszaniny, tzn. folii PVB ze szkłem (łącznie) oraz rozpuszczalnika. Następnie za pomocą mieszadła mechanicznego mieszano każdą przygotowaną próbkę z różną prędkością obrotową od 300 do 4000 obr./min. Prędkość obrotowa mieszadła była dobierana w zależności od udziału folii poliwinylbutyralu w próbce, zwiększając prędkość obrotową ze wzrostem stężenia folii poliwinylbutyralu w przygotowywanej próbce. Podczas mieszania próbki dokonywana była ocena procesu rozpuszczania. Każdy proces był prowadzony do czasu całkowitego rozpuszczenia folii PVB.

Po zakończeniu procesu rozpuszczania dekantowano, a potem filtrowano rozpuszczoną folię i odseparowywano zanieczyszczenia szklane. Następnie ważono wyłapane zanieczyszczenia szklane. Uzyskane wyniki ważenia zanieczyszczeń pozwoliły na określenie udziałów wagowych folii PVB, alkoholu etylowego oraz zanieczyszczeń (drobin i kawałków szkła).

Metodyka badań była przeprowadzona w ten sposób, że w pierwszej kolejności sporządzano roztwory o małym udziale masowym folii PVB, następnie zwiększano udział masowy folii w badanej próbce. W celu przyspieszenia procesu rozpuszczania każdą próbkę mieszano mieszadłem z możliwością nastawienia prędkości obrotowej mieszadła. Pojemnik z próbką w trakcie procesu rozpuszczania (mieszania) zamknięto szczelnie w celu ograniczenia parowania alkoholu etylowego do atmosfery. W trakcie rozpuszczania mierzono czas przebiegu procesu rozpuszczania.

W tabeli 1 zestawiono udziały masowe poszczególnych składników w mieszaninie dla poszczególnych próbek. W każdej próbce wyznaczono stężenie folii PVB, stężenie etanolu oraz stężenie zanieczyszczeń. Badania przeprowadzono, zaczynając od najniższego stężenia masowego folii PVB w alkoholu etylowym (około 2%), a kończąc na stężeniach maksymalnych rzędu 33%. W przypadku niskich stężeń polimeru w rozpuszczalniku, ze względu na małe stężenie polimeru, szybkość rozpuszczania była stosunkowo duża nawet przy małej prędkości obrotowej mieszadła, natomiast w przypadku dużych stężeń należało stosować większe prędkości obrotowe mieszadła. Wszystkie otrzymane roztwory po rozpuszczeniu cechowały się bardzo dużą przezroczystością.

Zestawienie parametrów procesu rozpuszczania dla kolejnych próbek

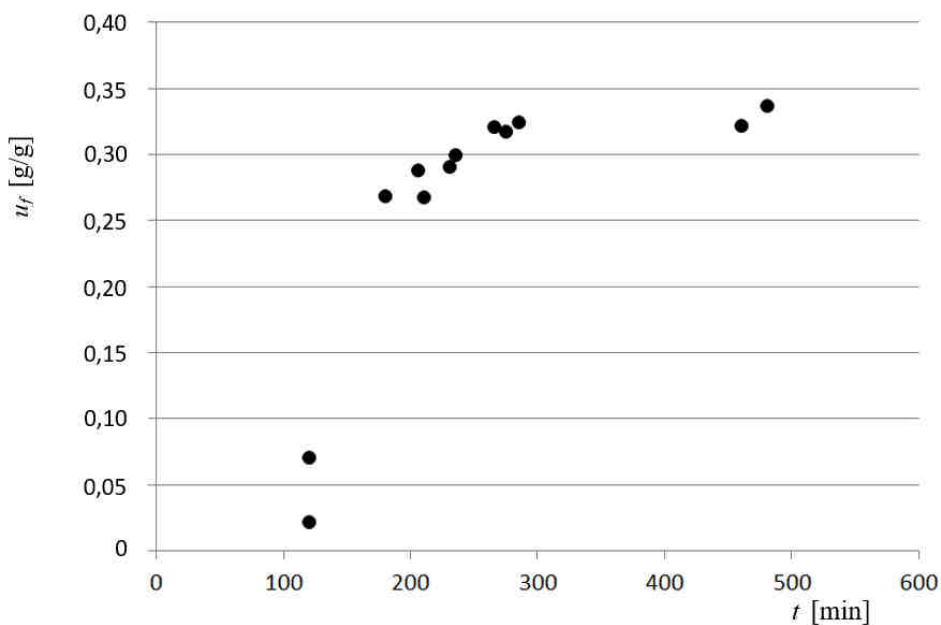
Tabela 1

List of parameters of the dissolution process for subsequent samples

Table 1

Nr próbki	Stężenie masowe folii PVB w r-rze C_f [%]	Stężenie masowe próbki w r-rze C_p [%]	Stężenie masowe zanieczyszczeń w r-rze C_z [%]	Czas rozpuszczania t [min]
1	2,23	4,74	2,51	120
2	7,07	9,09	2,02	120
3	26,87	28,57	1,70	180
4	26,83	28,13	1,30	210
5	29,06	30,14	1,08	230
6	28,80	29,84	1,04	205
7	30,00	32,20	2,20	235
8	32,47	33,47	1,00	285
9	32,26	33,67	1,41	460
10	31,75	32,80	1,05	275
11	33,73	34,99	1,26	480
12	32,10	34,32	2,22	265

W tabeli 1 przedstawiono czas rozpuszczania i prędkość obrotową mieszadła dla każdej badanej próbki (rys. 9). Wszystkie próbki rozpuszczano w temperaturze pokojowej około 20°C. Proces rozpuszczania prowadzono, aż do momentu uzyskania jednorodnego roztworu.

Rys. 9. Czas t rozpuszczania folii PVB w zależności od udziału masowego u_f folii PVB w roztworzeFig. 9. The dissolution time t of PVB depending on the share of mass u_f PVB foil in the solution

Po zakończeniu procesu rozpuszczenia folii i otrzymaniu jednorodnej mieszaniny odseparowywano cząstki szkła, a czysty roztwór folii zastosowano do oznaczenia wytrzymałości spoiny klejowej przygotowanych próbek.

W efekcie przeprowadzonej separacji uzyskano rozpuszczoną w etanolu folię PVB, która może być poddana dalszej obróbce przez odparowanie etanolu i zawrócenie do procesu rozpuszczania zanieczyszczonej folii PVB.

Uzyskany produkt w postaci rozpuszczonej folii PVB można także częściowo odparować i zastosować jako płynną folię do izolacji przeciwwilgociowych ścian, szczególnie ze względu na działanie grzybobójcze wynikające z zawartości etanolu oraz dobre właściwości penetracyjne płynnej folii. Zastosowanie takie może być przedmiotem dalszych badań.

Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy zaprezentowano metodę separacji i odzysku folii PVB i drobin szkła z odpadów powstających po procesie odzysku szyb samochodowych i szkła „bezpiecznego” budowlanego. Zaproponowana metoda opiera się na prostych operacjach mechanicznych rozdrabniania oraz czasochłonnych procesach fizycznego rozpuszczania folii PVB w etanolu. Uzyskane w ten sposób produkty w postaci oczyszczonego szkła oraz rozpuszczanej folii PVB można zagospodarować w kolejnych procesach technologicznych w innych zakładach, szkło w hucie szkła, a folia PVB może być wykorzystywana w produkcji jako produkt pierwotny lub w inny sposób, np. jako klej bazowy do produkcji mas klejowych lub folia hydroizolacyjna o właściwościach grzybobójczych w budownictwie.

Literatura

- [1] Savineau GF. Fundamentals of laminating process and quality requirements. Glass Process Days. 1997;13:154-157. <https://www.aisglass.com/sites/default/files/pdfs/technical%20papers/AIS-150.pdf>.
- [2] Produkcja wyrobów przemysłowych w 2015 r. Warszawa: Główny Urząd Statystyczny; Rocznik Statystyczny, lipiec 2016.
- [3] Dane technologiczne z firmy DSS Recykling w Dąbrowie Górniczej. www.dss-recykling.pl.
- [4] Zhou ZM, David DJ, Macknight WJ, Karasz FH. Synthesis characterization and miscibility of polyvinyl butyrals of varying vinyl alcohol contents. Turkish J Chem. 1997;21(4):229-238.
- [5] United States Patent no US CN203244203 U. Cracking-prevention interlayer glass cup. 23.04.2013. <https://www.google.ch/patents/CN203244203U?cl=en&hl=pl&dq=203244203>.
- [6] United States Patent no US US20050146074 A1. Methods for molding and processing polyvinyl butyral resin, and method for reusing laminated glass. 29.12.2004. <https://www.google.ch/patents/EP1550537A1?hl=pl&dq=US20050146074>.
- [7] United States Patent no US8530531 B2. Method for the recycling of polyvinyl butyral. 10.09.2013. <https://www.google.ch/patents/EP2308919A1?hl=pl&dq=Method+for+the+recycling+of+polyvinyl+butyral>.
- [8] United States Patent no US CN203244203 U. Cracking-prevention interlayer glass cup. 23.04.2013. <https://www.google.ch/patents/CN203244203U?cl=en&hl=pl&dq=CN203244203>.

WASTE RECYCLING OF CAR WINDOW GLASSES AND CONSTRUCTION WINDOW GLASSES WITH PVB

Independent Department of Process Engineering, University of Opole, Opole

Abstract: Analysis abilities of recovery and refuse disposal of synthetics from laminated car window and construction window glasses with PVB. Polymer inside laminated glass is usually polyvinyl butyral (PVB). The studies of recovery and analysis of the possibility of disposing of plastic and glass have a good chance to help solve the problem of plastic and glass waste. Production of adhesive polymer by dissolving the PVB in the solvent is a good possibility of using this material and separate glass. While separated glass form car window glasses and construction window glasses could be used in glassworks.

Keywords: PVB, polyvinyl butyral, waste glasses, recycling

